



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

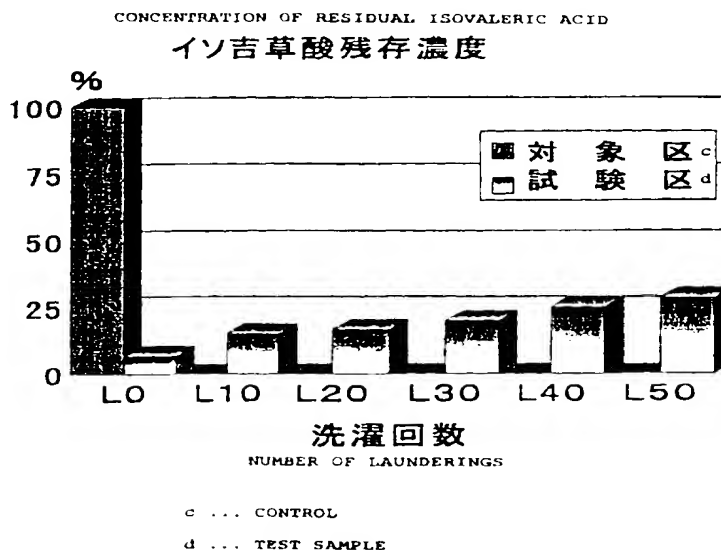
<p>(51) 国際特許分類7 D06M 15/03, 11/44, A61L 9/01, A01N 59/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/46441</p> <p>(43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00685</p> <p>(22) 国際出願日 2000年2月8日(08.02.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/70699 1999年2月8日(08.02.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) グンゼ株式会社(GUNZE LIMITED)[JP/JP] 〒623-0011 京都府綾部市青野町膳所1番地 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者、および</p> <p>(75) 発明者、出願人 (米国についてののみ) 小澤七洋(OZAWA, Nanami)[JP/JP] 秋枝伸午(AKIEDA, Shingo)[JP/JP] 向井尚史(MUKAI, Hisashi)[JP/JP] 〒626-0043 京都府宮津市惣262番地 グンゼ株式会社 アパレル事業本部内 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: DEODORIZING FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 消臭繊維及びその製造方法

(57) Abstract

A deodorizing fiber which effectively eliminates body odors, especially a perspiratory odor, etc., and has satisfactory resistance to laundering (durability); and a process for producing deodorizing fibers which imparts an excellent deodorizing effect to natural fibers, synthetic fibers, or a cloth obtained by knitting or weaving these fibers, such as underwear, while maintaining satisfactory resistance to laundering (durability). The process is characterized by treating fibers with a treating fluid containing chitosan and/or a modified chitosan, a carboxylic acid polymer, zinc oxide, and a binder resin. The deodorizing fiber is characterized by having a coating layer of a water-resistant binder containing chitosan, a carboxylic acid polymer, and zinc oxide



本発明は、特に汗臭等の体臭を有効に消臭し、かつ耐洗濯性（耐久性）の良好な消臭繊維おそびその製造方法に関するものであり、その目的とするところは、天然繊維や合成繊維、あるいはこれらの糸を編織してなる肌着等の生地に対し、優れた消臭効果を奏し、かつ耐洗濯性（耐久性）の良好な消臭繊維の製造方法を提供することである。

本発明の消臭繊維の製造方法は、キトサン及び／又は修飾キトサン、カルボン酸ポリマー、酸化亜鉛及びバインダー樹脂を含む処理液で、繊維を処理することを特徴とする。本発明の消臭繊維は、キトサン、カルボン酸ポリマー及び酸化亜鉛を含む耐水性バインダーの被覆層を有することを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロバキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルク	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明細書

### 消臭繊維及びその製造方法

#### 技術分野

本発明は、特に汗臭等の体臭を有効に消臭し、かつ耐洗濯性（耐久性）の良好な消臭繊維及びその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

従来から、汗臭等の体臭は、周囲の者に対し不快感を与え、多大な迷惑をかけている。汗はそれ自体では強い臭気にはならないが、汗の成分は皮膚上に存在する菌の作用により低級カルボン酸や揮発性物質に変えられ、不快な臭気物質の原因となる。体臭成分として、具体的には酢酸、酪酸、プロピオン酸、イソ吉草酸、カプロン酸等の低級カルボン酸類、ステロイド類等種々のものが知られている。

そこで体臭予防として、消臭機能を付与した衣類が市販されているが、該衣類は、その消臭能力や効果の持続性（耐久性）において、十分に満足できるものではなかった。

本発明は、このような実状に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、天然繊維や合成繊維、あるいはこれらの糸を編織してなる衣類、特に肌着等の生地に対し、優れた消臭効果を奏し、かつ耐洗濯性（耐久性）の良好な消臭繊維およびその製造方法を提供することである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、イソ吉草酸の残存濃度を比較したグラフである。

図2は、カプロン酸の残存濃度を比較したグラフである。

#### 発明の開示

即ち、本発明は、以下の項1～項5に関する。

項1. キトサン及び／又は修飾キトサン、カルボン酸ポリマー、酸化亜鉛及びバインダー樹脂を含む処理液で繊維を処理することを特徴とする消臭繊維の製造方法。

項2. 前記処理液とともに柔軟剤を併用して繊維を処理することを特徴とする項1に記載の消臭繊維の製造方法。

項3. 前記繊維が、天然繊維もしくは合成繊維、あるいはこれらの糸を編織し

てなる生地であることを特徴とする項1に記載の消臭繊維の製造方法。

項4. バインダー樹脂が、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、グリオキサザール樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ブタジエン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル-シリコン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂及びイソブチレン-無水マレイン酸共重合樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の水性エマルジョンである項1に記載の消臭繊維の製造方法。

項5. キトサン及び／又は修飾キトサン、カルボン酸ポリマー及び酸化亜鉛を含む耐水性バインダー樹脂の被覆層を有する消臭繊維。

キトサンは、例えばエビ、カニ、昆虫類等の甲殻類の外皮に含まれるキチンを脱アセチル化することにより得ることができる。修飾キトサンとしては、例えばヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシプロピルメチルキトサン、ヒドロキシメチルキトサン、メチルキトサン、カルボキシメチルキトサンをいずれも使用することができる。キトサン及び修飾キトサンは1種又は2種を混合して使用できる。キトサン及び修飾キトサンを併用した場合、これらを単独で用いるよりも消臭効果が優れている。

キトサン及び修飾キトサンは、好ましくは平均粒径が  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の微粒子を用いることができる。なお、平均粒径はレーザー回折型粒径分布測定装置(LA-100, HORIBA 製)により求めた値である。キトサンまたは修飾キトサンの微粒子の製造法としては、キトサンまたは修飾キトサンの酸性水溶液をノズルを用いてアルカリ水溶液に滴下する方法、キトサンまたは修飾キトサンの酸性水溶液を高温下に噴霧する方法、キトサンまたは修飾キトサンの酸性水溶液を疎水性溶剤と混合し、乳化することにより、エマルジョンを形成させ、塩基又は有機溶剤中に注入し凝固させる方法(乳化法)が挙げられる。該キトサン及び修飾キトサン微粒子の表面積は  $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは  $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  である。比表面積は、流動式比表面積自動測定装置(フローソープ 2300 型、SHIMAZU 製)により求めた値である。キトサンまたは修飾キトサンの重量平均分子量は  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であることが好ましい。重量平均分子量は、GPC

を用い、0.5M 酢酸緩衝液(0.5M 酢酸+ 0.5M 酢酸ナトリウム)を溶離液として、水系カラムを用いて求めた値である。キトサンの脱アセチル化度は80%以上であるのが好ましい。処理液中のキトサン及び修飾キトサン及び修飾キトサンの合計の配合量は、0.1～1.0重量%、好ましくは0.3～0.8重量%、より好ましくは0.4～0.6重量%である。

処理液中の酸化亜鉛の配合量は、0.1～0.6重量%、好ましくは0.1～0.5重量%、より好ましくは0.1～0.4重量%である。

本発明のカルボン酸ポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリイタコン酸などのホモポリマー或いは、これらのカルボン酸含有モノマーの共重合体(アクリル酸-マレイン酸共重合体など)、あるいはカルボン酸含有モノマーと他のモノマー(エチレン、プロピレン、スチレンなど)との共重合体(例えばスチレン-マレイン酸共重合体)、多価カルボン酸(クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸など)で変性した酸性セルロース誘導体が挙げられる。カルボン酸ポリマーは塩の形態(例えばナトリウム塩)で用いてもよい。

処理液中のカルボン酸ポリマーの配合量は、0.1～1.0重量%、好ましくは0.3～0.8重量%、より好ましくは0.4～0.6重量%である。

また、バインダー樹脂としては、耐水性のあるものであればよく、例えば、アクリル樹脂(アクリル樹脂オリゴマー、一官能性-または多官能性アクリル樹脂モノマーなど)、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、グリオキサザール樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ブタジエン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル-シリコン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、さらにエチレン酢ビ共重合樹脂、アクリル-シリコン共重合樹脂、変性エチレン酢ビ共重合樹脂、クマロン樹脂、プロピオン酸ビニル樹脂、メトキシメチル化ポリアミド樹脂、エチレン・スチレン・アクリレート・メタクリレート樹脂等の水性エマルジョンが挙げられ、これらを単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。これらの樹脂には、更に架橋剤を該樹脂に対し0.05～2重量%程度配合することができる。

処理液中のバインダー樹脂（水性エマルジョン中の固形分）の配合量は、0.1 ～ 1.0 重量％、好ましくは 0.1 ～ 0.8 重量％、より好ましくは 0.2 ～ 0.5 重量％である。

本発明の処理液で処理される繊維としては、天然繊維（綿、麻、絹、羊毛、羽毛など）や合成繊維（ポリエステル、アクリル、ポリアミドなど）或いはこれらの混紡繊維が挙げられる。また、繊維形態としては、糸、織物、編み物、不織布等のあらゆる形態が含まれる。

本発明の処理液には、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの分散剤、アラントインクロルヒドロキシアルミニウムなどの制汗剤などを好ましく配合できる。

本発明の消臭繊維において、被覆層の厚みは好ましくは 0.5 ～ 10  $\mu$ m 程度である。被覆層の重量は、繊維 100 重量部に対し好ましくは 0.1 ～ 0.7 重量部程度である。該被覆層中の、キトサン及び／又は修飾キトサン、カルボン酸ポリマー、酸化亜鉛及び耐水性バインダー樹脂（固形分）の比率は、処理液中の配合比と同じである。

本発明においては、キトサン及び／又は修飾キトサン、カルボン酸ポリマー、酸化亜鉛及びバインダー樹脂を含む処理液で、天然繊維や合成繊維、あるいはこれらの糸を編織してなる肌着等の生地を処理することにより、生地に付着した常在菌の繁殖を防ぎ、かつ臭気成分を生地に吸着させ、消臭効果を発揮する。

更に、前記処理液とともに柔軟剤を併用して、特に同浴で処理することにより、効率よく加工することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて更に詳細に説明する。なお、各実施例は本発明を限定するものではない。

##### （実施例 1）

常法により得られた漂白後の肌着用綿生地を、下記(a)～(c)を含む処理液（pH 7.5 ～ 8.5）を用いてパディング処理（ピックアップ率 100％；常温で 1 ～ 2 秒）し、本発明の方法により製造された肌着用綿生地を得た。

処理液：

- (a) 大和化学工業（株）製のDOR-GZ（15 g/L；酸化亜鉛12%、シリコン系バインダー樹脂20%、ヒドロキシプロピルキトサン4%、アラントインクロルヒドロキシアルミニウム1%及びポリオキシエチレンアルキルエーテル3%を含む水性エマルジョン）（15 g/L）；
- (b) 水80重量%、キトサン10重量%及びポリアクリル酸5重量%及びポリアクリル酸塩5重量%からなる混合液（40 g/L）；
- (c) 柔軟剤（10 g/L）。

更に、得られた生地を常法により裁断、縫製し、本発明による肌着を得た。

（評価例1）

実施例1で得られた肌着を試験区とし、実施例1の処理前の肌着（消臭加工なし）を対象区とした。それぞれについて、着用試験を行って汗を肌着に付着させた後、対象区（洗濯0回）のイソ吉草酸及びカプロン酸の残存濃度を100%とした場合の、試験区のイソ吉草酸及びカプロン酸の残存濃度をそれぞれ洗濯0回（L0）～洗濯50回（L50）後について調べた。

試験は、各被験者（10人）が試験区及び対象区の肌着をそれぞれ1日ずつ5日間（合計102日間；各50回洗濯）交互に着用し、各肌着は1日着用後洗濯した。洗濯回数が0，10，20，30，40及び50回後の肌着を1日着用後、汗の付着した肌着を所定の容器に入れ、容器中のイソ吉草酸濃度及びカプロン酸濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。

図1及び図2から明らかなように、本発明により得られた肌着用綿生地は、有効に消臭効果が付与されているとともに、かつ耐洗濯性においても優れていることがわかる。

以上説明したように、本発明によれば、優れた消臭効果を有し、かつ耐洗濯性においても良好な消臭繊維を得ることができる。

## 請求の範囲

1. キトサン及び／又は修飾キトサン、カルボン酸ポリマー、酸化亜鉛及びバインダー樹脂を含む処理液で繊維を処理することを特徴とする消臭繊維の製造方法。
2. 前記処理液とともに柔軟剤を併用して繊維を処理することを特徴とする請求項 1 に記載の消臭繊維の製造方法。
3. 前記繊維が、天然繊維もしくは合成繊維、あるいはこれらの糸を編織してなる生地であることを特徴とする請求項 1 に記載の消臭繊維の製造方法。
4. バインダー樹脂が、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、グリオキサザール樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ブタジエン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル-シリコン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂及びイソブチレン-無水マレイン酸共重合樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の水性エマルジョンである請求項 1 に記載の消臭繊維の製造方法。
5. キトサン及び／又は修飾キトサン、カルボン酸ポリマー及び酸化亜鉛を含む耐水性バインダー樹脂の被覆層を有する消臭繊維。



Fig. 1

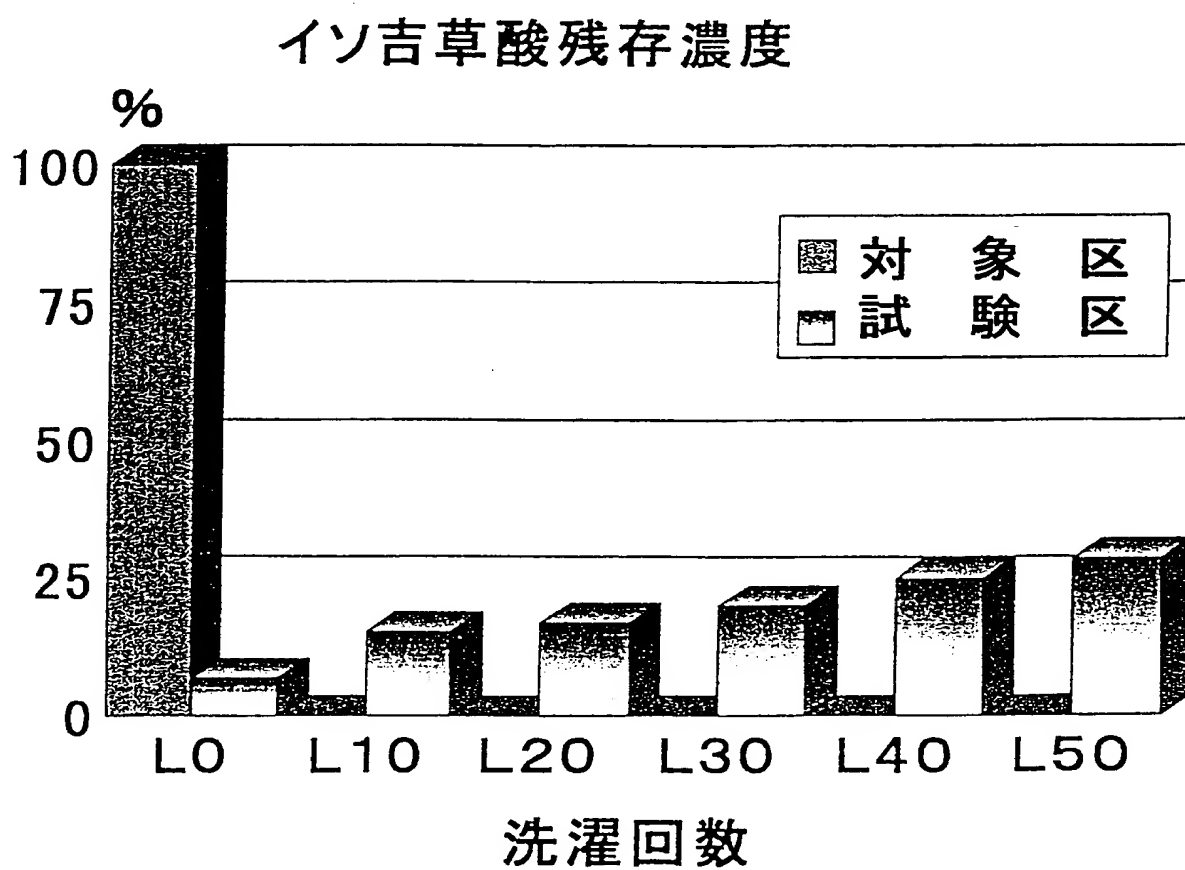
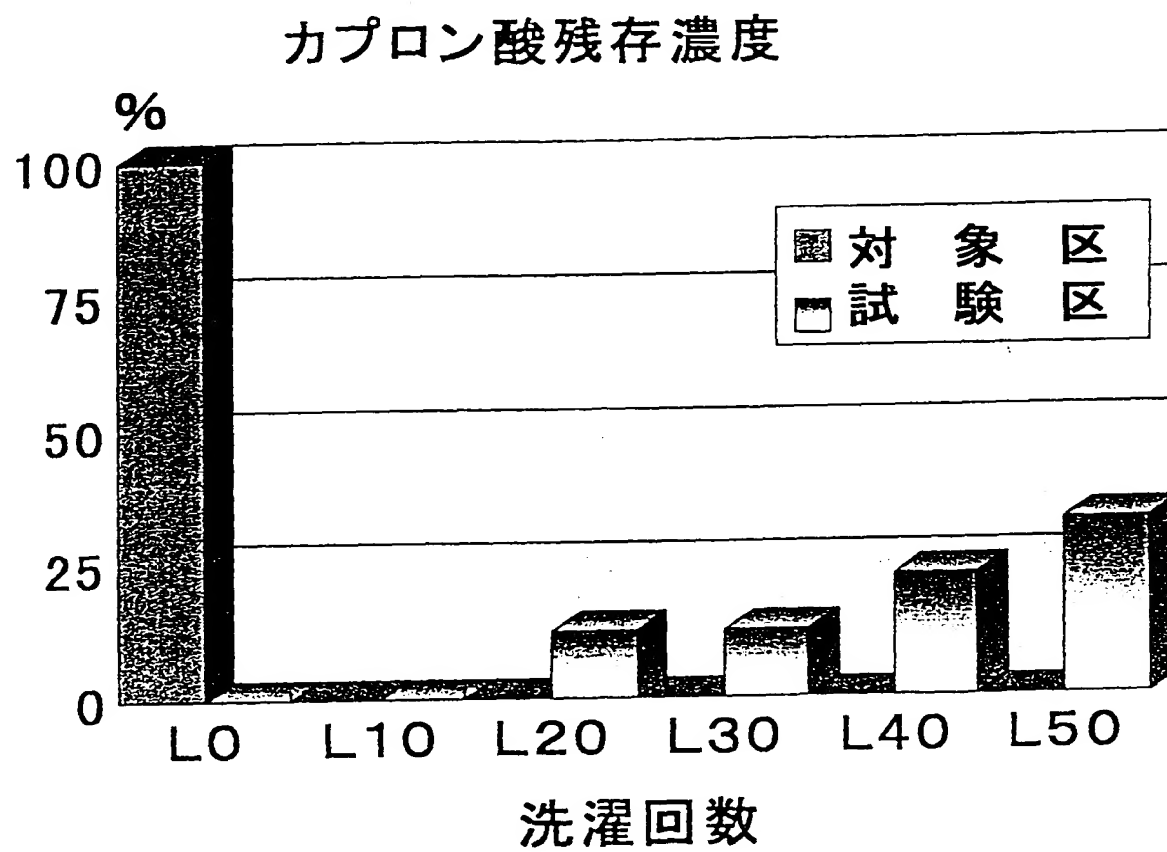


Fig. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00685

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> D06M15/03, D06M11/44, A61L9/01, A01N59/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> D06M15/03, D06M11/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-113874, A (Toyo Kogyo K.K.), 07 May, 1996 (07.05.96) (Family: none)	1-5
Y	JP, 8-13340, A (TOYOCO CO., LTD.), 16 January, 1996 (16.01.96) (Family: none)	1-5
A	JP, 7-229063, A (Toyo Kogyo K.K.), 29 August, 1995 (29.08.95) (Family: none)	1-5
A	EP, 677989, A (DUPO), 25 October, 1995 (25.10.95) & JP, 8-505858, A & US, 5180585, A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



Sec patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 March, 2000 (06.03.00)

Date of mailing of the international search report

21 March, 2000 (21.03.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00685

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> D06M15/03, D06M11/44, A61L9/01, A01N59/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> D06M15/03, D06M11/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-113874, A (東洋興業株式会社), 7. 5月. 1 996年 (07. 05. 96), (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, 8-13340, A (東洋紡績株式会社), 16. 1月. 1 996年 (16. 01. 96), (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 7-229063, A (東洋興業株式会社), 29. 8月. 1995年 (29. 08. 95), (ファミリーなし)	1-5
A	EP, 677989, A (DUPO), 25. 10月. 1995 年 (25. 10. 95) & JP, 8-505858, A & US, 5180585, A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 03. 00

国際調査報告の発送日

21.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

真々田 忠博

印

4S

9727

電話番号 03-3581-1101 内線 3472